Nenad Crnomarković, Branislav Repić
Rastko Mladenović, Marina Jovanović
Institut za nuklearne nauke „Vinča", Beograd
Vasilije Manović
Rudarsko-geološki fakultet, Beograd

REDUKCIJA EMISIJE SO_X I NO_X NA ENERGETSKIM POSTROJENJIMA KOMBINOVANOM PRIMENOM GASIFIKACIJE I SAGOREVANJA UGLJA

Originalni naučni rad
UDC: 662.76:662.87
BIBLID: 0350-218X, *27* (2001), 1-4, 3–10

U radu je opisana predložena tehnologija za proizvodnju električne energije sa smanjenom emisijom SO_x i NO_x, kombinovanom primenom gasifikacije i sagorevanja ugljenog praha. Gasifikacija uglja bila bi primenjena kao hemijska metoda za uklanjanje organskog sumpora iz uglja. Smanjenje emisije NO_x ostvarilo bi se organizacijom procesa sagorevanja proizvedenog gasa i gasifikovanih čestica ugljenog praha u ložištu parnog kotla. Eksperimentalnim putem ispitana je efikasnost uklanjanja sumpora iz lignita „Kolubara" u sprašenom stanju. Eksperiment gasifikacije uglja izvršen je pri masenom protoku ugljenog praha 4,3 kg/h, i pri masenom odnosu H_2O/ugalj = 0,426 kg/kg. Za vrednosti koeficijenta viška kiseonika λ = 0,54, 0,69 i 0,86 ostvarene su efikasnosti uklanjanja organskog sumpora od 49,15–69,38%, a sulfatni sumpor je pokazivao tendenciju porasta. Stepen konverzije ugljenika iznosio je od 41,58–70,96%.

Ključne reči: sumpor, ugalj, gasifikacija uglja, sagorevanje uglja

Uvod

Smanjenje emisije azotnih i sumpornih oksida i pored razvoja tehnologija odsumporavanja dimnih gasova i denitrifikacije, predstavlja aktuelan svetski problem. Na aktuelnost ovog problema ukazuju mnogobrojni akti, koje usvajaju visoko razvijene zemlje, a kojima se definišu maksimalni sadržaji oksida sumpora i azota u dimnim gasovima.

Jedan od mogućih načina sagorevanja ugljenog praha smanjene SO_x i NO_x emisije jeste i taj, u kome bi se priprema ugljenog praha vršila u postrojenjima za gasifikaciju, a sagorevanje proizvedenog gasa i gasifikovanih čestica ugljenog praha vršilo bi se u ložištu parnog kotla. U ovom slučaju, gasifikacija ugljenog praha pojavljuje se kao deo termoenergetskog postrojenja u kome bi se vršilo prečišćavanje ugljenog praha. Cilj primene gasifikacije ugljenog praha bio bi što veći stepen uklanjanja sumpora iz uglja (kao i azota, mada to nije bio cilj ovih istraživanja), uz što manji stepen konverzije ugljenika.

Stanje tehnologija za smanjenje emisije SO_x i NO_x

Sadržaj SO_x u dimnim gasovima zavisi od sadržaja sumpora i od vrste prisutnih sumpornih jedinjenja u gorivu (sulfatni, organski i piritni sumpor). Piritni i organski sumpor čine gorivi sumpor i njihov sadržaj je važan u pogledu emisije SO_x. Ako je gorivo ugljeni prah, tada se smanjenje sadržaja SO_x u dimnim gasovima može postići smanjenjem sadržaja sumpora u ugljenom prahu (pre sagorevanja) ili desulfurizacijom dimnog gasa 1 .

Piritni sumpor može se izdvojiti iz uglja flotacionim tehnikama i centrifugiranjem 2 . Ove tehnologije su zasnovane na razlici gustina pirita (4800–5000 kg/m^3) i organske materije uglja (1200–1500 kg/m^3). Organski sumpor može se izdvojiti iz uglja pre sagorevanja samo hemijskim metodama (likvefakcija i gasifikacija uglja) kojima se razgrađuje organska materija uglja.

Za izdvajanje sumpornih oksida iz struje dimnog gasa razvijeni su mokri, polusuvi i suvi postupci 3 . Ovi postupci zasnivaju se na reakcijama sumpor-dioksida, kreča, vode i kiseonika kojima nastaje gips $CaSO_4$ $2H_2O$, a razlikuju se po tome da li se kreč uvodi u dimni gas u stanju vodene suspenzije ili u čvrstom stanju.

Azotni oksidi u dimnom gasu potiču iz reakcija azota iz goriva i azota iz vazduha sa kiseonikom, dakle oni nisu funkcija samo sadržaja azota u gorivu. Za uklanjanje azotnih oksida razvijene su primarne i sekundarne mere.

Primarne mere za smanjenje emisije NO_x razvijale su se u dva pravca: razvoj gorionika (potpala sa zida) i razvoj ložišnih sistema (tangencijalna potpala). Gorionici smanjene NO_x emisije proizvode relativno dugačke plamenove sa postepenim mešanjem aerosmeše i sekundarnog vazduha. Redukcija NO_x odvija se duž plamena: što je duži plamen to je manje NO_x.

U slučaju tangencijalne potpale, gorionici su postavljeni u kolone u uglovima ložišta. Tangencijalna potpala je oblik odloženog sagorevanja, u kome se sekundarni vazduh injektira u ložište iznad i ispod aerosmeše. Ovaj sistem obezbeđuje stupnjevito sagorevanje sa dugačkim uzanim plamenom, što emituje nizak nivo NO_x. Tangencijalni sistem potpale proizvodi upola manje NO_x nego zidni sistem. Veće smanjenje emisije NO_x može se postići primenom tehnike OFA (overfire air). Tehnika OFA zasniva se na pojavi linearnog povećanja NO_x emisije sa povećanjem viška vazduha 4 .

Sekundarnim merama vrši se redukcija emisije azotnih oksida njihovim uklanjanjem iz struje dimnih gasova i primenjuju se samo ako se standardi za emisiju azotnih oksida nemogu zadovoljiti modifikacijama na ložištu ili gorionicima. Zasnivaju se na redukciji azota iz NO_x u N_2 pomoću amonijaka ili uree koji se injektiraju u ložište ili u

gasni trakt parnog kotla. Efikasnost redukcije sadržaja NO_x u dimnom gasu u vrednosti od 80–95% može se povećati primenom katalizatora.

Opis predložene metode

Predložena tehnologija za smanjenje emisije oksida sumpora i azota sastoji se od postrojenja za gasifikaciju ugljenog praha, u kojem se dobijaju gasovito gorivo i nepotpuno sagorele (gasifikovane) čestice ugljenog praha, kao i od postrojenja za sagorevanje proizvedenog gasa i gasifikovanih čestica ugljenog praha (parni kotao) u kojem bi se izvršilo njihovo sagorevanje na način da se formira minimalna količina azotnih oksida. Glavni cilj gasifikacije uglja u ovom slučaju je da se iz uglja izdvoji sumpor u obliku u kojem može efikasno da se ukloni. Sekundarni cilj gasifikacije uglja bio bi proizvodnja gorivnog gasa koji može da se upotrebi za sagorevanje zajedno sa gasifikovanim česticama ugljenog praha u ložištu parnog kotla.

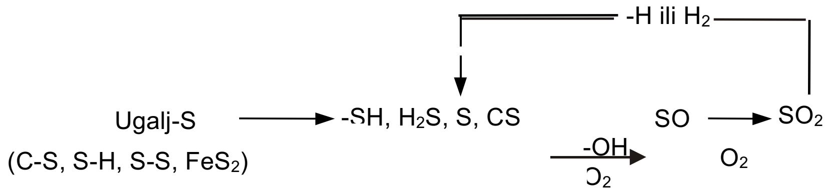
U procesu gasifikacije uglja, zona hemijskih reakcija može da se podeli na oksidacionu i redukcionu zonu [5]. U oksidacionoj zoni odigrava se delimično sagorevanje ugljenog praha. Tom prilikom oslobađa se toplota neophodna za endotermne reakcije koje slede u redukcionoj zoni, među kojima su najvažnije reakcije ugljen-dioksida i vodene pare sa koksnim ostatkom čestice, pri kojima nastaju vodonik i ugljen-monoksid.

Sagorevanje ugljenog praha moguće je ostvariti u difuzionom ili u predmešanom plamenu. Azuhata sa saradnicima [6], pokazao je da je stepen konverzije ugljenika za sagorevanje ugljenog praha u difuzionom plamenu u intervalu 40–70% za vrednosti masenog odnosa O_2/ugalj od 0,5–1,1 kg/kg, za sagorevanje ugljenog praha u predmešanom plamenu pri istim ostalim uslovima, stepen konverzije ugljenika iznosi od 80–90%. Isti autor ukazao je i na različit sastav proizvedenog gasa. Proizvedeni gas dobijen sagorevanjem ugljenog praha u difuzionom plamenu sadrži više ugljen-dioksida, a manje ugljen-monoksida i vodonika nego gas dobijen sagorevanjem u predmešanom plamenu. Sastav proizvedenog gasa i konverzija ugljenika zavise i od drugih parametara procesa, kao što su: maseni odnos H_2O/ugalj, srednji maseni prečnik čestice ugljenog praha i pritisak u reaktoru [7].

Najvažnije jedinjenje sumpora u procesima gasifikacije uglja u gasnoj fazi je vodonik-sulfid. Najvažnija organska jedinjenja sumpora u uglju su tiofeni, arilni sulfidi, ciklični sulfidi, alifatični sulfidi, arilni i alifatični tioli [2]. Ova jedinjenja razlažu se tokom zagrevanja u inertnoj i redukcionoj atmosferi, gradeći vodonik-sulfid i razne zasićene i nezasićene alifatične i ciklične ugljovodonike. Alifatični sulfidi i disulfidi razlažu se na temperaturama 973–1113 K. Aromatični sulfidi i merkaptani razlažu se na temperaturi oko 1173 K, dok tiofeni pokazuju slabo razlaganje čak i na 1223 K [8]. Vodonik-sulfid u oksidacionoj sredini sagoreva gradeći sumpor-dioksid. Pirit postepeno reaguje sa vodonikom gradeći gvožđe-sulfid i vodonik-sulfid. Gvožđe-sulfid reaguje sa vodonikom gradeći vodonik-sulfid i čisto gvožđe. U oksidacionoj sredini pirit sagoreva, gradeći gvožđe-trioksid i sumpor-dioksid.

Hajsmit (Highsmith) sa saradnicima [9] izvršio je merenja sastava gasa unutar reaktora za gasifikaciju uglja i pokazao je da je u oksidacionoj zoni u blizini gorionika sadržaj SO_x visok, a sadržaj vodonik-sulfida vrlo mali. Sumporni oksidi u toj zoni mogli su nastati sagorevanjem piritnog sumpora, organskog sumpora (u vidu heterogenog sagorevanja) ili sagorevanjem vodonik-sulfida u gasnoj fazi. Na izlazu iz reaktora, izmereni sadržaj vodonik-sulfida bio je visok, a sadržaj sumpor-dioksida bio je vrlo nizak.

Transformacija sumpora u gasnoj fazi u oksidacionoj i redukcionoj atmosferi može se predstaviti sledećom šemom:



Slika 1. Transformacija sumpora u gasnoj fazi [9]

Vodonik-sulfid reaguje i sa oksidima metala, od kojih su najvažniji oksidi gvožđa, magnezijuma i kalcijuma, prisutnim u pepelu uglja formirajući sulfide. Sumpor-dioksid takođe reaguje sa oksidima metala iz pepela uglja formirajući sulfate. Reakcije vodonik-sulfida i sumpor-dioksida sa oksidima metala jedan je od uzroka zadržavanja sumpora u čestici koksnog ostatka.

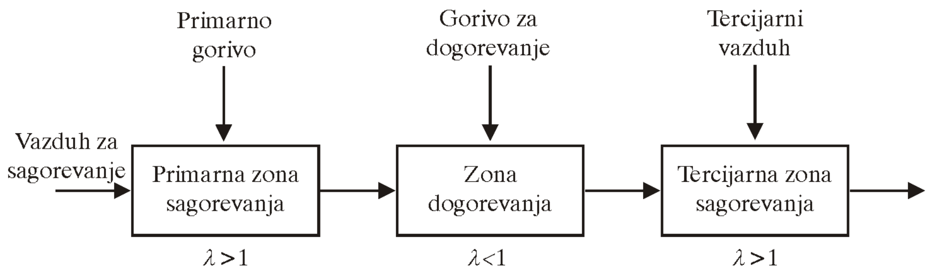
Postupci za efikasno uklanjanje vodonik-sulfida i karbonil-sulfida iz smeše gasova razvijeni su na industrijskom nivou, poput postupka Rektizol (Rectisol), u kome se navedeni gasovi apsorbuju u hladnom etanolu [10].

Gasifikacijom uglja može da se postigne i značajno smanjenje emisije NO_x. Najveći udeo u ukupno emitovanim azotovim oksidima sa termoenergetskih postrojenja ima azot-monoksid, NO, oko 95% [5]. Pri umerenim temperaturama gasova u ložištu, oko 1450 C, približno 75% ukupno formiranog azot-monoksida potiče od sagorevanja azota iz goriva, a ostatak od vezivanja atmosferskog azota sa kiseonikom.

Prema merenjima koja je vršio Hajsmit sa saradnicima [9], u oksidacionoj zoni u blizini gorionika, skoro sav izdvojeni azot iz uglja transformiše se u azot-monoksid. Na izlazu iz reaktora, izdvojeni azot je transformisan u cijanovodonik i amonijak. Amonijak koji se efikasno uklanja iz struje proizvedenog gasa vodom.

Pogodna tehnologija za sagorevanje gasifikovanih čestica ugljenog praha i proizvedenog gasa bila bi tehnologija Reburn (Reburn), koja se sastoji u stupnjevitom uvođenju goriva i vazduha u ložište. Koncept procesa prikazan je na sl. 2.

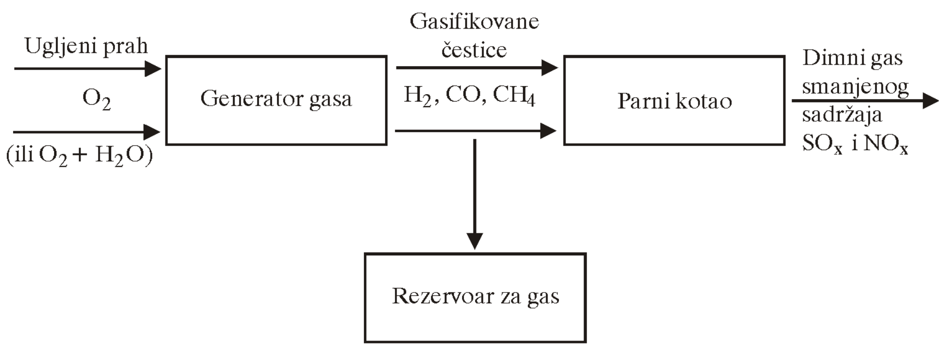
U ovoj tehnologiji [11], najveći deo goriva (primarno gorivo), u količini 80–85% ukupne količine goriva uvodi se u donjem delu ložišta. Ovaj deo ložišta zove se primarna zona sagorevanja, u kojoj je koeficijent viška vazduha $\lambda > 1$ i u njoj se formira znatna količina NO_x. Preostalo gorivo, uglavnom prirodni gas, uvodi se u vrele produkte sagorevanja tako da se stvara redukciona atmosfera. U ovoj zoni, zoni dogorevanja, vrši se redukcija NO_x ugljovodoničnim fragmentima u N_2. Oko 50–60% NO_x u ovoj zoni



Slika 2. Koncept tehnologije Reburn

redukuje se u N_2 11 . U tercijarnoj zoni sagorevanja, uvodi se vazduh u vidu OFA, da bi se kompletiralo sagorevanje goriva.

Ako bi se tehnologija Reburn primenjivala za sagorevanje proizvedenog gasa i gasifikovanih čestica ugljenog praha, tada bi primarno gorivo bile gasifikovane čestice ugljenog praha, a proizvedeni gas bi se koristio kao gorivo za dogorevanje. Šema tog procesa prikazana je na sl. 3.



Slika 3. Koncept predložene tehnologije za sagorevanje ugljenog praha

Prednosti ovakvog načina sagorevanja uglja bile bi mogućnost istovremene redukcije emisije SO_x i NO_x sa termoenergetskog postrojenja, a ako bi proizvedeni gas mogao da se čuva u rezervoaru za gas, onda bi on mogao da se koristi za zagrevanje parnog kotla prilikom hladnog starta, kao i za podršku vatre mesto mazuta. Drugim rečima, termoenergetsko postrojenje bi koristilo samo jednu vrstu goriva – ugalj. Nedostaciovog metoda bili bi složenost procesa, veliki investicioni troškovi, kao i gubitak toplote koja bi se oslobodila u parnom kotlu sagorevanjem proizvedenog gasa i gasifikovanih čestica u odnosu na toplotu koja bi se oslobodila sagorevanjem uglja. Ovaj gubitak bi poticao od prevođenja jednog dela ugljenika iz uglja u ugljen-monoksid i ugljen-dioksid.

Ispitivanje izdvajanja sumpora u procesu gasifikacije uglja

U Laboratoriji za termotehniku i energetiku Instituta za nuklearne nauke „Vinča” izvršena su ispitivanja izdvajanja sumpora iz uglja u procesu gasifikacije ugljenog praha. Ugalj upotrebljen u eksperimentu je lignit „Kolubara”, polje D, koji je pre upotrebe obrađen postupkom dubokog sušenja Flajsnerovim (Fleissner) postupkom u sušari u Vreocima. Elementarna analiza uglja je sledeći: C = 53,10%, H = 5,14%, N = 0,71%, O = 29,17%, S_{gorivi} = 0,63%, A = 6,25%, W = 5,00%. Mala vrednost vlažnosti ugljenog praha postignuta je naknadnim sušenjem ugljenog praha. Ugalj je samleven tako da je ostatak na situ 90 μm iznosio $R_{90} \approx 70{,}00$ %.

Eksperimenti su izvedeni na aparaturi čiji je centralni deo laboratorijski generator gasa, unutrašnjeg prečnika 90 mm i ukupne dužine 1500 mm. Na vrhu reaktora postavljen je gorionik za uvođenje ugljenog praha i gasova u reaktor. Ugljeni prah je uvođen u osi reaktora. U primarnoj struji, koja je okruživala struju ugljenog praha, uvođen je kiseonik. U sekundarnoj struji, koja je okruživala primarnu struju, uvođen je vodonik. Vodonik je uvođen da bi se njegovim sagorevanjem dobila vodena para, reagens procesa gasifikacije uglja. U reaktoru je ostvareno potpuno sagorevanje vodonika i delimično sagorevanje ugljenog praha, u difuzionom plamenu. Maseni protok ugljenog praha bio je 4,3 kg/h. Gasifikovane čestice ugljenog praha sakupljane su na izlazu iz reaktora, a njihove dalje reakcije sprečavane su hlađenjem direktnim kontaktom sa vodom. Detaljan opis aparature i eksperimentalni postupak dati su u 12 .

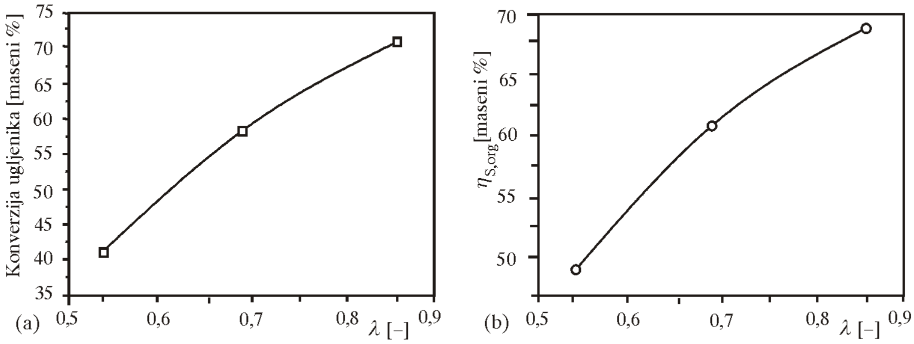
Koeficijent viška kiseonika λ, definisan kao odnos uvedene količine kiseonika i minimalne količine kiseonika za potpuno sagorevanje uglja, menjan je kroz tri vrednosti: 0,54, 0,69 i 0,86. Maseni odnos vodene pare i uglja bio je 0,426 kg/kg.

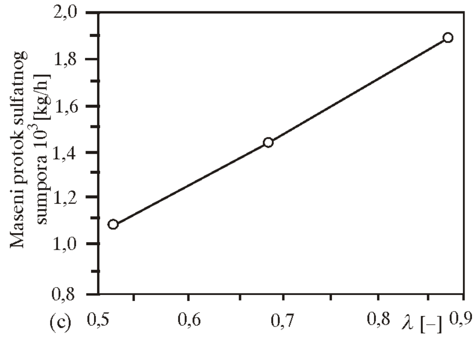
Eksperimentalni rezultati prikazani su na sl. 4.

Stepen efikasnosti uklanjanja organskog sumpora iz uglja određen je sledećim izrazom:

$$\eta_{S,org} \quad \frac{m_{S,org,\mathbf{0}} \quad m_{S,org}}{m_{S,org,\mathbf{0}}} \qquad \mathbf{(1)}$$

gde su: – $m_{S,org,0}$ – maseni protok organskog sumpora sirovog uglja, a $m_{S,org}$ – maseni udeo organskog sumpora ispitivanog uzorka. Proreagovanost organskog sumpora bila je veća od konverzije ugljenika za manje vrednosti koeficijenta viška kiseonika λ, a za veće vrednosti bile su približno jednake. Najveće vrednosti efikasnosti uklanjanja organskog sumpora (69,38%) i konverzije ugljenika (70,96%) dobijene su za najveću vrednost koeficijenta viška kiseonika $\lambda = 0{,}86$. Standardnom metodom ispitivanja sadržaja isparljivih materija u uglju, ustanovljeno je da uzorci gasifikovanih čestica ugljenog praha ne sadrže volatile, što znači da je efikasnost uklanjanja sumpora sigurno veća od efikasnosti uklanjanja sumpora procesom pirolize uglja. Sa slike 4. vidi se da je sa porastom koeficijenta viška kiseonika λ došlo do porasta masenog protoka sulfatnog sumpora, pri čemu je maseni protok sulfatnog sumpora za vrednost koeficijenta viška kiseonika $\lambda = 0{,}86$ bio veći od masenog protoka sulfatnog sumpora u sirovom uglju. Do porasta masenog protoka sulfatnog sumpora došlo je najverovatnije usled reakcija vodonik-sulfida i sumpor-dioksida sa oksidima metala iz pepela uglja.





Slika 4. Eksperimentalni rezultati transformacije sumpora tokom procesa gasifikacije ugljenog praha: ***(a) konverzija ugljenika; (b) stepen efikasnosti uklanjanja organskog sumpora; (c) maseni protok sulfatnog sumpora***

Analizom sulfatnog sumpora u pepelu koji je ostao nakon žarenja uzoraka gasifikovanih čestica ugljenog praha, određen je ukupni stepen efikasnosti redukcije emisije SO_x (definisan kao deo organskog sumpora koji nije sagoreo u SO_x), koji bi postojao kada bi se izvršilo potpuno sagorevanje ostatka ugljenog praha nakon gasifikacije. Dobijene su sledeće vrednosti ukupne redukcije emisije SO_x: 79,69%, 80,96% i 82,79%, koje se mogu shvatiti kao krajnje vrednosti redukcije SO_x ostvarene istovremenom primenom gasifikacije i sagorevanja ugljenog praha.

Zaključak

U radu je opisana predložena tehnologija za proizvodnuju električne energije sa smanjenom emisijom SO_x i NO_x, kombinovanom primenom gasifikacije i sagorevanja ugljenog praha. Gasifikacija uglja bila bi primenjena kao hemijska metoda za uklanjanje organskog sumpora iz uglja. Smanjenje emisije NO_x ostvarilo bi se organizacijom procesa sagorevanja proizvedenog gasa i gasifikovanih čestica ugljenog praha u ložištu parnog kotla. Eksperimentima gasifikacije lignita „Kolubara” u sprašenom stanju određeno je da bi maksimalna redukcija emisije SO_x iznosila oko 70%, a ukupna redukcija emisije SO_x nakon sagorevanja proizvedenog gasa i gasifikovanih čestica bila bi oko 83%.

Literatura

1 Drašković, D., Radovanović, M., Adžić, M., Sagorevanje, Mašinski fakultet, Beograd, 1986.
2 Attar, A., Chemistry, Thermodynamics and Kinetics of Reactions of Sulfur in Coal-Gas Reactions, A Review, *Fuel, 57* (1978), 201–210
3 Kuburović , M., Petrov, A., Zaštita životne sredine, SMEITS i Mašinski fakultet, Beograd, 1994.
4 Allen, J., Fossil Fuel Combustion and the Greenhouse Effect, The Environment, Energy World
5 Malte, P. C., Rees, D. P., In: Pulverized-Coal Combustion and Gasification (Eds. L. D. Smoot, D. T. Pratt), Plenum Press, New York, 1979
6 Azuhata, S., Hedman, P. O., Smoot, L. D., Sowa, W. A., Effects of Flame Type and Pressure on Entrained Coal Gasification, *Fuel, 65* (1986), 1511–1515
7 Azuhata, S., Hedman, P. O., Smoot, L. D., Carbon Conversion in an Atmospheric-Pressure Entrained Coal Gasifier, *ibid*., 212–217
8 Garcia-Labiano, F., Hampartsoumian, E., Williams, A., Determination of Sulfur Release and Its Kinetics in Rapid Pyrolysis of Coal, *Fuel, 74* (1995), 7, 1072–1079
9 Highsmith, R., Soelberg, N. R., Hedman, P. O., Smoot, L. D., Blackham, A. U., Entrained Flow Gasification of Coal: 1. Fate of Nitrogen and Sulphur Pollutants as Assessed from Local Measurements, *Fuel, 64* (1985), 782–788
10 Probstein, F., Hicks, R. E., Synthetic Fuels, McGraw-Hill, New York, 1982
11 Beer, J. M., Homola, V., Innovative Technological Initiatives to Upgrade Power Plants, IEA-USDOE-USAID Int. Conf. in Clean Coal Util., Budapest, Hungary, February 24–28, 1992
12 Crnomarković, N., Repić, B., Mladenović, R., Jovanović, M., Nešković, O., Veljković, M., Ispitivanje uticaja temperature vodene pare na proces gasifikacije sprašenog uglja, *Procesna tehnika*, (1999), 3, 182–186

Abstract

SO_X AND NO_X EMISSION REDUCTION FROM POWER BY STATIONS COMBINED USAGE OF COAL COMBUSTION

by

Nenad CRNOMARKOVIĆ, Branislav REPIĆ
Rastko MLADENOVIĆ, Marina JOVANOVIĆ
and Vasilije MANOVIĆ

Supposed technology for electricity production with reduced emissions of SO_x and NO_x, by combined application of coal gasification and coal combustion. Coal gasification would be applied as a chemical method for organic sulfur removal. NO_x reduction emission would be done by an appropriate organization of product gas and gasified coal particles combustion. Efficiency of sulfur removal from pulverized lignite ”Kolubara” was investigated experimentally. Coal gasification experiment was carried out for constant both coal through-put 4.3 kg/h and H_2O/coal ratio 0.426 kg/kg. Excess oxygen coefficient was varied through three values: 0.54, 0.69 and 0.86. Values from 49.15% to 69.38% of organic sulfur removal were achieved. Sulfate sulfur concentration increased with an increase in level of coal oxidation. Carbon conversion values were from 41.58 to 70.96%.

Key words: sulphur, coal, coal gasification, coal combustion